

L3 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN

AN 2000-056601 [05] WPIX

DNN N2000-044163 DNC C2000-015290

TI Thin film for electrodes of semiconductor devices - comprises ethyl
cyclopentadienyl (1,5-cyclooctadiene) iridium.

DC E12 L03 M13 U11 U12 U14

PA (KOJU-N) KOJUNDO KAGAKU KENKYUUSHO KK

CYC 1

PI JP 11292888 A 19991026 (200005)* 5<--

JP 3511228 B2 20040329 (200423) 5

ADT JP 11292888 A JP 1998-129407 19980403; JP 3511228 B2 JP 1998-129407
19980403

FDT JP 3511228 B2 Previous Publ. JP 11292888

PRAI JP 1998-129407 19980403

=>

=>

=> LOG Y

COST IN JAPANESE YEN

SINCE FILE

TOTAL

ENTRY

SESSION

FULL ESTIMATED COST

2267

2296

STN INTERNATIONAL LOGOFF AT 09:16:21 ON 28 APR 2004

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-292888

(43)Date of publication of application : 26.10.1999

(51)Int.Cl.

C07F 15/00
C23C 16/18

(21)Application number : 10-129407

(71)Applicant : KOJUNDO CHEM LAB CO LTD

(22)Date of filing : 03.04.1998

(72)Inventor : KADOKURA HIDEKIMI

(54) ETHYLCYCLOPENTADIENYL (1, 5-CYCLOOCTADIENE) IRIIDIUM AND ITS PRODUCTION AND PRODUCTION OF IRIIDIUM-CONTAINING THIN FILM USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an Ir compound which is a liquid at room temperature and which is useful for forming Ir or IrO₂ films used as thin films for the electrodes of semiconductor devices by a chemical gaseous phase growth method (CVD method), to provide a method for producing the compound, and to provide a method for forming the film from the compound.

SOLUTION: New ethylcyclopentadienyl(1,5-cyclooctadiene)iridium (C₂H₅C₅H₄) Ir(C₈H₁₂). The new compound is liquid at room temperature, has a sufficient vapor pressure at approximately 100° C, can thereby quantitatively be fed by a gas bubbling method or a liquid mass flow controller method, and can be thermally decomposed on a 300° C substrate to form a pure Ir thin film in a low oxygen fractional pressure atmosphere. The compound can be produced in the maximum yield by reacting bis(1, 5-cyclooctadiene)chloroiridium) with sodium ethylcyclopentadienide in a solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-292888

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 F 15/00

C 0 7 F 15/00

E

C 2 3 C 16/18

C 2 3 C 16/18

審査請求 未請求 請求項の数 3 書面 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-129407

(22) 出願日 平成10年(1998) 4 月 3 日

(71) 出願人 000143411

株式会社高純度化学研究所

埼玉県坂戸市千代田 5 丁目 1 番 28 号

(72) 発明者 門倉 秀公

東京都豊島区千川町 1 丁目 25 番 7 号 203 室

(54) 【発明の名称】 エチルシクロペンタジエニル (1, 5-シクロオクタ ジエン) イリジウムとその製造方法及び
それを用いた イリジウム含有薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体装置の電極用薄膜として、I r、I r
O₂ 膜をCVD法でつくるための室温で液体のI r化合物
とその製造方法およびその化合物を用いて膜をつくる
方法を提供することである。

【解決手段】 新規化合物であるエチルシクロペンタジ
エニル (1, 5-シクロオクタジエン) イリジウム (C
₂ H₅ C₅ H₄) I r (C₈ H₁₂) は、室温で液体で
あり、100℃付近で十分な蒸気圧を有しているので、
CVD原料として、ガスバブリングないし液体マスフロ
ーコントローラーにより定量的に供給でき、低酸素分圧
雰囲気中、300℃の基板上で熱分解し、純I r薄膜を
形成することができた。該化合物は、ビス (1, 5-シ
クロオクタジエンクロロイリジウム) とナトリウムエチ
ルシクロペンタジエニドを溶媒中で反応させて高収率で
製造できた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチルシクロペンタジエニル（1，5-シクロオクタジエン）イリジウム。

【請求項2】 ビス（1，5-シクロオクタジエンクロイリジウム）とナトリウムエチルシクロペンタジエニドを溶媒中で反応させるエチルシクロペンタジエニル（1，5-シクロオクタジエン）イリジウムの製造方法。

【請求項3】 イリジウム含有薄膜を化学気相成長によりつくる方法で、加熱した基板をエチルシクロペンタジエニル（1，5-シクロオクタジエン）イリジウムと接触させることを特徴とするイリジウム含有薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エチルシクロペンタジエニル（1，5-シクロオクタジエン）イリジウム（ $C_2H_5C_5H_4Ir(C_8H_{12})$ ）とその製造方法及びそれを用いて化学気相成長法（以下CVD法と表す）によりイリジウム含有薄膜を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ULSIの高集積化に伴い、キャパシタとして高誘電率の（Ba，Sr） TiO_3 薄膜、強誘電体のPb（Zr，Ti） O_3 薄膜などが開発されつつある。この電極として、Irおよび/またはIr O_2 薄膜が検討されている。該Ir薄膜の製法としては、Ir金属のスパッタリングが多く用いられ、 TrO_2 薄膜の製法としてはIr金属の反応性スパッタリングが多く用いられているが、より微細化した場合のステップカバレージや量産性への対応として、CVD法が期待されている。CVD法に用いる揮発性のIr化合物としては、トリス（ジヒドロイソプロパノール）イリジウムIr（dpm），やトリス（アセチルアセトナート）イリジウムIr（acac），やシクロペンタジエニル（1，5-シクロオクタジエン）イリジウム（ $C_8H_5Ir(C_8H_{12})$ ）やメチルシクロペンタジエニル（1，5-シクロオクタジエン）イリジウム（ $CH_3C_5H_4Ir(C_8H_{12})$ ）などが検討されている。

【0003】 平成7年春季第42回応用物理学関係連合講演会講演予稿集p491，30-p-D-14（中林ら）では、CVD法で原料としてIr（dpm），を用い、500～600℃のSi基板上にIrを成膜し、その後空气中、600℃で熱処理して、Ir O_2 としたことが開示されている。しかしIr（dpm），は融点235℃の室温では固体結晶であり、0.1 Torrの蒸気圧は150℃付近であり、昇華による供給となる。

【0004】 平成7年秋季第56回応用物理学学会学術講演会講演予稿集p400，27p-ZG-3（老月ら）では、CVD法で原料としてIr（acac），を用

い、400℃のMgO基板上にIr O_2 を成膜したことが開示されている。しかしIr（acac），は融点269℃の室温では固体結晶であり、0.1 Torrの蒸気圧は180℃付近であり、昇華による供給となる。

【0005】 J. B. Hoke, E. W. Stearn and H. H. Murray, J. Mater. Chem. Vol. 1, 551 (1991) には、95℃に保った（ C_8H_5 ）Ir（ C_8H_{12} ）や（ $CH_3C_5H_4$ ）Ir（ C_8H_{12} ）からの蒸気を水素ガスに同伴させ、120℃の溶融シリカ基板に炭素1原子%以下のイリジウム金属の膜をCVD法で形成したことが開示されている。更には、80℃に保った（ C_8H_5 ）Ir（ C_8H_{12} ）や（ $CH_3C_5H_4$ ）Ir（ C_8H_{12} ）からの蒸気を酸素分圧1.3 Torr下で酸化し、270℃の基板に炭素と酸素が1原子%以下のイリジウムの膜をCVD法で形成したことが開示されている。

【0006】 USP5130172では、100℃以下の加熱で得られたL₁MR_mで表される有機金属化合物の蒸気を、190℃以下の加熱基板にさらし、次いで、100℃以下で水素ガスにさらし、該有機金属と水素を反応させ、金属膜をコーティングするプロセスが開示されている。ここで、L₁MR_mにおいて、Lは、水素、エチレン、アリル、メチルアリル、ブタジエニル、ペンタジエニル、シクロペンタジエニル、メチルシクロペンタジエニル、シクロヘキサジエニル、ヘキサジエニル、シクロヘプタトリエニル、またはこれらの誘導体で、炭素数5より小さいアルキル側鎖を少なくとも一つ持つものを表し、Mは、容易に二つの酸化状態をサイクルでき、かつ炭化水素配位子を触媒水添できる金属を表し、Rは、メチル、エチル、プロピル、ブチルを表し、nは、0から金属の価数までの整数で、mは、0から金属の価数までの整数で、かつ（n+m）が金属の価数となる。化合物名を特定したクレームに記載されたTr化合物は、トリアリルイリジウム（ C_8H_5 ），Ir，シクロペンタジエニル（ヘキサジエン）イリジウム（ C_8H_5 ）Ir（ C_8H_{10} ），シクロペンタジエニル（シクロヘキサジエン）イリジウム（ C_8H_5 ）Tr（ C_8H_5 ），ペンタメチルシクロペンタジエニルイリジウムビス（エチレン）（ $C_5(CH_3)_5$ ）Ir（ C_2H_4 ）₂である。

【0007】 上記の化合物のうちで、融点が文献 Dictionary of Organometallic Compounds, Vol. 2 (2nd Ed. 1996, Chapman & Hall) などに記載されているものを挙げると表1となる。表1からわかるように、すべての化合物は室温25℃で固体である。

【0008】

【表1】

化合物の融点一覧表

化合物	化学式	融点 (°C)
トリス(アセチルアセトナート)イリジウム	$\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	269
トリス(シロピロロイメタナート)イリジウム	$\text{Ir}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$	235
シクロペンタジエニル(シクロオクタジエン)イリジウム	$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})$	122-127
メチルシクロペンタジエニル(シクロオクタジエン)イリジウム	$(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})$	40
トリアリルイリジウム	$\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	65
シクロペンタジエニル(シクロヘキサジエン)イリジウム	$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_8)$	固体
ペンタメチルシクロペンタジエニルイリジウムビス(エチレン)	$(\text{C}_6(\text{CH}_3)_5)\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$	79-84

【0009】CVD法において、原料化合物を昇華で供給する方式は、液体で供給する方式やキャリアガスのバブリングによる液体の蒸発で供給する方式に比べ、定量性、制御性、量産性が劣っている。また加熱して液体にできれば、蒸発で供給できるためかなり制御性が向上する。しかし、それでも室温で液体の化合物を使う場合にくらべ、使用できる方式や装置に制約が付く。そのため室温で液体であり、加熱して充分な蒸気圧を有する原料化合物が求められている。しかしCVD法でIrの薄膜を形成でき、室温25°Cで液体でかつ蒸気圧を有する化合物は公知でない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、CVD法でIr、IrO₂薄膜を形成する際、室温25°Cで液体で、かつ充分な蒸気圧を有する化合物を開示し、それを用いてCVDを行いIr、IrO₂薄膜をつくる方法を提供することである。さらにその化合物の製造方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、長年有機金属化合物の合成およびそれを用いたCVDを研究してきた。上記課題を解決するために、未公知のエチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウム(C₂H₅C₅H₄)Ir(C₈H₁₂)を合成し、精製し、融点、蒸気圧を測定したところ、好ましい物性であり、さらにそれを用いCVDでIr、IrO₂膜を作ったところ、安定して良好な膜が得られることを見いだし本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、Ir、IrO₂膜をCVD法でつくるための室温25°Cで液体の原料として、エチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウム(C₂H₅C₅H₄)Ir(C₈H₁₂)を見いだしたことによ

る。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の化合物はエチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウム(C₂H₅C₅H₄)Ir(C₈H₁₂)である。本発明は、量産性に優れた上記化合物の製造方法である。その原型は、J. B. Hoke, E. W. Stern and H. H. Murray, J. Mater. Chem. Vol. 1, 551 (1991)に開示されたメチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウムの合成法である。それはTHF中で、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)クロロイリジウム[(C₈H₁₂)IrCl]₂とナトリウムメチルシクロペンタジエニドNa(CH₃C₅H₄)を-78°Cから室温で攪拌反応させ、回収し、昇華すると、Irについて81%の収率で、メチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウム(CH₃C₅H₄)Ir(C₈H₁₂)が得られることを開示している。

【0013】本発明者は、Hokeらの方法において、ナトリウムメチルシクロペンタジエニドの代わりに、ナトリウムエチルシクロペンタジエニドを用いて同様な条件で反応させれば目的のエチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウム(C₂H₅C₅H₄)Ir(C₈H₁₂)が得られることを見いだした。

【0014】反応後、THF溶媒を減圧留去し、生成している粘稠物から目的物をヘキサンで抽出し、ヘキサンを減圧留去し、ついで真空蒸留すると(105°C/0.3 Torr)淡黄色の液体が得られた。この液体を、Ir含有量分析、CH分析および¹H-NMR分析からエチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオク

タジエン) イリジウム ($C_2H_5C_5H_4$) Ir (C_8H_{12}) と同定した。融点は $14^\circ C$ で過冷却しやすい液体であり、室温での粘度は約 20 cP 程度である。空气中で安定で水と反応しにくい。熱安定性が高く、Ar 雰囲気 1 気圧下の TG-DTA によれば、 $260^\circ C$ で 10% 蒸発した。

【0015】本発明は、電子材料の原料として使い得る高純度のエチルシクロペンタジエニル (1, 5-シクロオクタジエン) イリジウム ($C_2H_5C_5H_4$) Ir (C_8H_{12}) を合成する方法でもある。

【0016】本発明は、エチルシクロペンタジエニル (1, 5-シクロオクタジエン) イリジウム ($C_2H_5C_5H_4$) Ir (C_8H_{12}) を用いて、CVD 法で Ir 含有薄膜をつくる方法でもある。この化合物を $80\sim 150^\circ C$ 程度に保ち、この液に減圧下でキャリアガスをバブリングさせ蒸発同伴させ、熱分解反応器中に送り、水素雰囲気中 $100\sim 500^\circ C$ の基板上で熱分解させると Ir 薄膜が形成できる。また、低酸素分圧中 $250\sim 500^\circ C$ の基板上で熱分解させると Ir 薄膜が形成できる。バブリングで蒸発供給する代わりに、液体マス

フローコントローラーで供給して蒸発させる方式も可能である。

【0017】本発明で Ir 薄膜を形成する第一の方法は、水素雰囲気下、 $100\sim 500^\circ C$ の基板上で熱分解する方法である。水素雰囲気下で得られる Ir 薄膜は、きれいな鏡面で、炭素取り込みの少ない金属膜である。IrO₂ 薄膜を得るには、 $550^\circ C$ 以上で酸素ガス共存下に熱分解するか、Ir 薄膜を形成後、酸素を含んだ雰囲気中で $550^\circ C$ 以上で熱処理することによって得られる。

【0018】本発明で Ir 薄膜を形成する第二の方法は、低圧酸素雰囲気下、 $250\sim 500^\circ C$ の基板上で熱分解する方法である。低圧酸素雰囲気下で得られる Ir 薄膜は、きれいな鏡面で、炭素や酸素の取り込みの少ない金属膜である。この方法は、還元雰囲気を嫌う化合物*

δ_H (ppm)	プロトン数	帰属
1. 15	3 H	CH ₃ ; Et
1. 76	4 H	CH ₂ ; Cyclooctadiene
2. 01	4 H	CH ₂ ; Cyclooctadiene
2. 25	2 H	CH ₂ ; Et
3. 58	4 H	CH; Cyclooctadiene
4. 89~5. 32	4 H	CH; Cyclopentadienyl

【0021】物性と純度

- (4) 融点 $14^\circ C$ 過冷却しやすい
- (5) 蒸気圧 $100\sim 110^\circ C/0.3\text{ Torr}$
- (6) 密度 約 1.5 g/cm^3
- (7) 粘度 約 20 cP (室温)
- (8) 反応性 空気、水とは反応せず安定
- (9) 熱安定性 $150^\circ C$ で安定

* の上に膜付けする時に好都合である。

【0019】

【実施例 1】エチルシクロペンタジエニル (1, 5-シクロオクタジエン) イリジウム ($C_2H_5C_5H_4$) Ir (C_8H_{12}) の製造リフラックスコンデンサー、温度計、滴下ロート、攪拌羽根を備えた 500 ml 四口フラスコを真空置換しアルゴン雰囲気とし、THF 350 ml を仕込み、次いで、ビス (1, 5-シクロオクタジエンクロロイリジウム) [$(C_8H_{12}) IrCl$]₂ 16.8 g (25.0 mmol) を仕込み溶解させた。この反応フラスコを $-78^\circ C$ に冷却し、攪拌しながら、滴下ロートからナトリウムエチルシクロペンタジエニド Na ($C_2H_5C_5H_4$) 7.2 g (62.0 mmol) の THF 溶液 31 ml を添加した。 $-78^\circ C$ で 30 分攪拌後、徐々に室温まで昇温し、室温で 30 分攪拌した。次いで、減圧下で溶媒類を留去し、残った粘ちょう物にヘキサン 300 ml を加え溶解した。少量の沈澱物を濾過により除き、ヘキサンを留去し、約 0.3 Torr で真空蒸留すると、 $100\sim 110^\circ C$ の留分として淡黄色の液体が 15.2 g 得られた。この液体は、以下の同定により、エチルシクロペンタジエニル (1, 5-シクロオクタジエン) イリジウム ($C_2H_5C_5H_4$) Ir (C_8H_{12}) であり、 38.6 mmol に相当し、収率 77% であった。

【0020】同定

- (1) Ir 分析値 $50.8\text{ wt}\%$ (理論値 $48.84\text{ wt}\%$)
- (2) CH 分析 $C45.36\text{ wt}\%$ $H5.42\text{ wt}\%$ (理論値 $C45.78\text{ wt}\%$ $H5.38\text{ wt}\%$)
- (3) ¹H-NMR 装置 BRUKER AC300P (300 MHz)
溶媒 CD₂Cl₂ 方法 1D
スペクトルと帰属

(10) TG-DTA

測定条件; Ar 1 気圧下、試料重量 12.67 mg 、昇温速度 10.0 deg/min
結果; 約 $120^\circ C$ から減量が開始し、 $240^\circ C$ で 50% 、 $260^\circ C$ で 100% 減量した。

(11) 純度

50 不純物分析値 (単位 ppm)

Fe 1, Al <1, Si 3, Na <1, Ca 1,

上記のとおり高純度であった。

【0022】

【実施例2】エチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウム($C_2H_5C_5H_4$)Ir(C_8H_{12})を用いたCVD法による純Ir薄膜の製造原料容器および熱分解反応器の全系をロータリー真空ポンプと圧力調節弁で10 Torrの減圧に保った。

エチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウム($C_2H_5C_5H_4$)Ir(C_8H_{12}) 13 gを充填した原料容器を100°Cの恒温槽に入れ、キャリアガスArを10 sccmでバブリングし、このガスにエチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウムを蒸発同伴させ、熱分解反応器に導入した。同時に水素ガス100 sccmも熱分解反応器に導入した。熱分解反応器中では、400°Cに加熱された石英基板がセットされており、エチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウムがこの基板上において分解し、純Ir薄膜が25分間で50 nmの厚みに形成された。XRDにより金属Irであることを同定した。膜を溶解し、金属不純物をICP発光分析で分析したが、Ir以外の金属不純物は検出されなかった。

【0023】

【実施例3】エチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウム($C_2H_5C_5H_4$)Ir(C_8H_{12})を用いたCVD法による純Ir薄膜の製造原料容器および熱分解反応器の全系をロータリー真空ポンプと圧力調節弁で10 Torrの減圧に保った。エチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウム($C_2H_5C_5H_4$)Ir(C_8H_{12})

13 gを充填した原料容器を100°Cの恒温槽に入れ、キャリアガスArを10 sccmでバブリングし、このガスにエチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウムを蒸発同伴させ、熱分解反応器に導入した。同時に酸素ガス20 sccmも熱分解反応器に導入した。熱分解反応器中では300°Cに加熱された石英基板がセットされており、エチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウムがこの基板上において分解し、純Ir薄膜が30分間で60 nmの厚みに形成された。XRDより、金属Irであることを同定した。その膜を溶解し、金属不純物をTCP発光分析で分析したが、Ir以外の金属不純物は検出されなかった。

【0024】

【実施例4】エチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウム($C_2H_5C_5H_4$)Ir(C_8H_{12})を用いたCVD法による純IrO₂薄膜の製造

実施例3において、形成した純Ir薄膜を600°Cで酸素雰囲気になると、IrO₂薄膜となった。同定はXRDで行った。

【0025】

【発明の効果】本発明のエチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウム($C_2H_5C_5H_4$)Ir(C_8H_{12})は室温で液体であり、100°C付近で十分な蒸気圧を有しているため、CVD原料として、ガスバブリングないし液体マスフローコントローラーにより定量的に供給でき、熱分解で基板上にIr含有薄膜を形成することができる。本発明により、量産性に優れたCVD法で純IrやIrO₂の薄膜を形成できる。

JAPANESE

[JP,11-292888,A]

[Translation done.]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Ethylcyclopentadienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium.

[Claim 2] The manufacture approach of the ethylcyclopentadienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium to which a screw (1, 5-cyclo-octadiene chloro iridium) and sodium ethyl cyclo PENTAJIENIDO are made to react in a solvent.

[Claim 3] The manufacture approach of the iridium content thin film characterized by contacting the substrate which heated the iridium content thin film by the approach of building with chemical vapor deposition on ethylcyclopentadienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of manufacturing an iridium content thin film by the chemical-vapor-deposition method (it expressing a CVD method below) using ethylcyclopentadienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium (C₂H₅C₅H₄) Ir (C₈H₁₂), its manufacture approach, and it.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, TiO(Ba, Sr)₃ thin film of a high dielectric constant, Pb(Zr, Ti) O₃ thin film of a ferroelectric, etc. are being developed as a capacitor with high integration of ULSI. Ir and/or IrO₂ thin film is examined as this electrode. Although many sputtering of Ir metal is used and many reactive sputtering of Ir metal is used as a process of IrO₂ thin film as a process of this Ir thin film, the CVD method is expected as correspondence to the step hippo register and mass-production nature at the time of making it detailed more. As an volatile Ir compound used for a CVD method, tris (dipivaloyl meta-NATO) iridium Ir(dpm)₃, tris (acetylacetonato) iridium Ir(acac)₃, cyclo BENTA dienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium (C₅H₅) Ir (C₈H₁₂), methylcyclopentadienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium (CH₃C₅H₄) Ir (C₈H₁₂), etc. are examined.

[0003] In the collection p491 of the 42nd time applied physics relation union lecture meeting lecture drafts of the Heisei 7 spring, and 30-p-D -14 (Nakabayashi et al.), having formed Ir on 500-600-degree C Si substrate with the CVD method, using Ir (dpm)₃ as a raw material, having heat-treated at 600 degrees C among air after that, and having been referred to as IrO₂ is indicated. However, at a room temperature with a melting point of 235 degrees C, Ir (dpm)₃ is a solid-state crystal, and the vapor pressure of 0.1Torr is near 150 degree C, and it serves as supply by sublimation.

[0004] In the collection p400 of the 56th time Japan Society of Applied Physics academic lecture meeting lecture drafts of the Heisei 7 autumn, and 27 p-ZG -3 (old moons), having formed IrO₂ on the 400-degree C MgO substrate with the CVD method, using Ir (acac)₃ as a raw material is indicated. However, at a room temperature with a melting point of 269 degrees C, Ir (acac)₃ is a solid-state crystal, and the vapor pressure of 0.1Torr is near 180 degree C, and it serves as supply by sublimation.

[0005] J.B. It is rn as Hoke and E.W.Ste. and H.H.Murray and J.Mater.Chem.Vol.1,551 (1991), Having made the steam from Ir (C₅H₅) (C₈H₁₂) or Ir (CH₃C₅H₄) (C₈H₁₂) kept at 95 degrees C accompany to hydrogen gas, and having formed the film of the iridium metal below carbon 1 atom % in ** and a 120-degree C fused silica substrate with the CVD method is indicated. Furthermore, it is indicated that oxidized the steam from Ir (C₅H₅) (C₈H₁₂) or Ir (CH₃C₅H₄) (C₈H₁₂) kept at 80 degrees C under oxygen tension 1.3Torr, and carbon and oxygen formed the film of the iridium below 1 atom % in the 270-degree C substrate with the CVD method.

[0006] In USP5130172, the steam of the organometallic compound expressed with LnMR_m obtained with heating of 100 degrees C or less is exposed to a heating substrate 190 degrees C or less, subsequently to hydrogen gas, expose below 100 degrees C, this organic metal and hydrogen are made to react, and the process which coats a metal membrane is indicated. Here, set to LnMR_m. L Hydrogen, ethylene, an allyl compound, a methyl allyl compound, swine dienyl, pentadienyl, With cyclopentadienyl, methylcyclopentadienyl, cyclohexa dienyl, hexa dienyl, cyclo heptatrienyl, or these derivatives A thing with at least one alkyl side chain smaller than a carbon number 5 is expressed. M The metal which can carry out the cycle of the two oxidization conditions easily, and can carry out catalyst hydrogenation of the brown coal-ized hydrogen ligand is expressed, and R expresses methyl, ethyl, propyl, and butyl, and n is an integer from 0 to a metaled valence, and m is an integer from 0 to a metaled valence, and (n+m) it becomes a metaled valence. Tr compounds indicated by the claim which specified the compound name are triaryl iridium (C₃H₅) 3Ir, cyclopentadienyl (hexadiene) iridium (C₅H₅) (C₆H₁₀) Ir, cyclo BENTA dienyl (cyclohexadiene) iridium (C₅H₅) (C₆H₈) Ir, and the pentamethylcyclopentadienyl iridium screw (ethylene) (C₅(CH₃)₅) Ir(C₂H₄)₂.

[0007] Among the above-mentioned compounds, the melting point is reference. Dictionary of Organometallic It will become Table 1 if what is indicated by Compounds, Vol.2 (2nd Ed.1996, Chapman & Hall), etc. is mentioned. As shown in Table 1, all compounds are solid-states at the room temperature of 25 degrees C.

[0008]

[Table 1]

化合物の融点一覧表

化合物	化学式	融点 (°C)
トリス(アセチルアセトナート)イリジウム	$\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	269
トリス(シロピロリルメタナート)イリジウム	$\text{Ir}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$	235
シクロペンタジエン(シクロオクタジエン)イリジウム	$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_7)$	122-127
メチルシクロペンタジエン(シクロオクタジエン)イリジウム	$(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_7)$	40
トリアリルイリジウム	$\text{Ir}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$	65
シクロペンタジエン(シクロヘキサジエン)イリジウム	$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_6)$	固体
ペンタメチルシクロペンタジエンイリジウムビス(エチレン)	$(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$	79-84

[0009] In the CVD method, the method which supplies a raw material compound by sublimation is inferior in quantum nature, a controllability, and mass-production nature compared with the method supplied with a liquid, or the method supplied by evaporation of the liquid by bubbling of a carrier gas. Moreover, if it heats and is made to a liquid, since it can supply by evaporation, a controllability will improve considerably. However, constraint is attached to the method and equipment which can still be used compared with the case where the compound of a liquid is used, at a room temperature. Therefore, the raw material compound which is a liquid at a room temperature, heats and has sufficient vapor pressure is called for. However, the compound which the thin film of Ir can be formed with a CVD method, and is a liquid at the room temperature of 25 degrees C, and has vapor pressure is not well-known.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In case the technical problem which this invention tends to solve forms Ir and IrO₂ thin film with a CVD method, it is a liquid at the room temperature of 25 degrees C, and is offering the approach of indicating the compound which has sufficient vapor pressure, performing CVD using it, and building Ir and IrO₂ thin film. It is offering the manufacture approach of the compound furthermore.

[0011]

[Means for Solving the Problem] this invention person has studied CVD which has used composition and it of an organometallic compound for years. in order to solve the above-mentioned technical problem — the sheep — when well-known ethylcyclopentadienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium (C₂H₅C₅H₄) Ir (C₈H₁₂) was compounded and refined and the melting point and vapor pressure were measured, it was desirable physical properties, and when Ir and IrO₂ film were further made from CVD using it, it finds out that it is stabilized and the good film is obtained, and came to complete this invention. That is, this invention is because ethylcyclopentadienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium (C₂H₅C₅H₄) Ir (C₈H₁₂) was found out as a raw material of a liquid at the room temperature of 25 degrees C for building Ir and IrO₂ film with a CVD method.

[0012]

[Embodiment of the Invention] The compound of this invention is ethylcyclopentadienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium (C₂H₅C₅H₄) Ir (C₈H₁₂). This invention is the manufacture approach of the above-mentioned compound excellent in mass-production nature. The pattern is J.B.Hoke and E.W.Stern. And it is the synthesis method of H.H.Murray and the methylcyclopentadienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium indicated by J.Mater.Chem.Vol.1,551 (1991). It carries out the churning reaction of a screw (1, 5-cyclo-octadiene GURORO iridium) [(C₈H₁₂) IrCl] 2 and sodium methyl cyclo PENTAJENIDO Na (CH₃C₅H₄) at a room temperature from -78 degree C in THF. If it collects and sublimates, it will indicate about Ir that methylcyclopentadienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium (CH₃C₅H₄) Ir (C₈H₁₂) is obtained with 81% of yield.

[0013] In Hoke's and others approach, when this invention person uses sodium ethyl cyclo PENTAJENIDO and it was made to react on the same conditions instead of sodium methyl cyclo PENTAJENIDO, he found out that target ethylcyclopentadienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium (C₂H₅C₅H₄) Ir (C₈H₁₂) was obtained.

[0014] After the reaction, reduced pressure distilling off of the THF solvent was carried out, the specified substance was extracted from ***** currently generated by the hexane, and when reduced pressure distilling off was carried out and vacuum distillation of the hexane was subsequently carried out (105 degrees C / 0.3Torr), the liquid of light yellow was obtained. This liquid was identified ethylcyclopentadienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium (C₂H₅C₅H₄) Ir (C₈H₁₂) from Ir content analysis, CH analysis, and 1 H-NMR analysis. The melting point is a liquid which is easy to supercool at 14 degrees C, and the viscosity in a room temperature is about 20 cP extent. It is stable in air and hard to react with water. Thermal stability was high, and according to TG-DTA under Ar ambient atmosphere 1 atmospheric pressure, it evaporated 100% at 260 degrees C.

[0015] This invention is also the approach of compounding the ethylcyclopentadienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium (C₂H₅C₅H₄) Ir (C₈H₁₂) of the high grade which can be used as a raw material of an electronic ingredient.

[0016] This invention is also the approach of building Ir content thin film with a CVD method using ethylcyclopentadienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium (C₂H₅C₅H₄) Ir (C₈H₁₂). If this compound is kept at about 80-150 degrees C, bubbling of the carrier gas is carried out to this liquid under reduced pressure, evaporation company is carried out and a pyrolysis is carried out on a 100-500-degree C substrate among delivery and a hydrogen ambient atmosphere into a pyrolysis reactor, Ir thin film can be formed. Moreover, if a pyrolysis is carried out on a 250-500-degree C substrate among a hypoxia partial pressure, Ir thin film can be

formed. Instead of carrying out evaporation supply by bubbling, the method supplied and evaporated with a liquid massflow controller is also possible.

[0017] The primary method which forms Ir thin film by this invention is the approach of pyrolyzing under a hydrogen ambient atmosphere and on a 100–500-degree C substrate. Ir thin film obtained under a hydrogen ambient atmosphere is a metal membrane with little carbon incorporation in a beautiful mirror plane. In order to obtain IrO₂ thin film, it is obtained by heat-treating above 550 degrees C in the ambient atmosphere which pyrolyzed under oxygen gas coexistence above 550 degrees C, or contained oxygen after forming Ir thin film.

[0018] The second approach of forming Ir thin film by this invention is the approach of pyrolyzing under a low-pressure-oxygen ambient atmosphere and on a 250–500-degree C substrate. Ir thin film obtained under a low-pressure-oxygen ambient atmosphere is a metal membrane with little incorporation of carbon and oxygen in a beautiful mirror plane. When carrying out film attachment of this approach on the compound which dislikes reducing atmosphere, it is convenient.

[0019]

[Example 1] The vacuum permutation of the 500ml four-lot flask equipped with the manufacture reflux condenser of ethylcyclopentadienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium (C₂H₅C₅H₄) Ir (C₈H₁₂), the thermometer, the dropping funnel, and the impeller was carried out, it considered as the argon ambient atmosphere, THF 350ml was taught, subsequently [(C₈H₁₂) Screw (1, 5-cyclo-octadiene chloro iridium) IrCl] 216.8g (25.0mmol) was taught, and it was made to dissolve. 31ml of sodium ethyl cyclo PENTAJENIDO Na(C₂H₅C₅H₄) 7.2g (62.0mmol) THF solutions was added from the dropping funnel, cooling and agitating this reaction flask at –78 degrees C. – The temperature up was gradually carried out to the room temperature after 30-minute churning at 78 degrees C, and it agitated at the room temperature for 30 minutes. Subsequently, under reduced pressure, solvents were distilled off, and hexane 300ml was added to ***** which remained, and it dissolved in it. When the hexane was distilled off except for little settlings by filtration and vacuum distillation was carried out by about 0.3 Torr(s), 15.2g of liquids of light yellow was obtained as a 100–110-degree C fraction. This liquid was ethylcyclopentadienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium (C₂H₅C₅H₄) Ir (C₈H₁₂), was equivalent to 38.6mmol with the following identifications, and was 77% of yield.

[0020] Identification (1) Ir analysis value 50.8wt% (theoretical-value 48.84wt%)

(2) CH analysis C45.36wt% H5.42wt% (theoretical value C45.78wt% H5.38wt%)

(3) ¹H-NMR equipment BRUKER AC300P (300MHz)

Solvent CD₂Cl₂ Approach 1D spectrum and attribution

δ _H (ppm)	プロトン数	帰属
1. 1 5	3 H	CH ₃ ; Et
1. 7 6	4 H	CH ₂ ; Cyclooctadiene
2. 0 1	4 H	CH ₂ ; Cyclooctadiene
2. 2 5	2 H	CH ₂ ; Et
3. 5 8	4 H	CH; Cyclooctadiene
4. 8 8 ~ 5. 3 2	4 H	CH; Cyclopentadienyl

[0021] Physical properties and the purity (4) melting point 14 degrees C (5) vapor pressure which is easy to supercool 100–110 degrees C / 0.3Torr (6) consistency About 1.5 g/cm³ (7) viscosity About 20 cP(s) (room temperature)

(8) Reactivity Air and water do not react but are stabilization (9) thermal stability. It is 150 degrees C and they are the bottom of a stabilization (10) TG-DTA Measuring condition; Arl atmospheric pressure, and sample weight. 12.67mg, programming rate 10.0 deg/min result; loss in quantity began from about 120 degrees C, and its weight was reduced 100% at 260 degrees C 50% by 240 degrees C.

(11) Purity impurity analysis value (unit ppm)

Fe 1 aluminum <1, Si 3 Na <1, calcium It was a high grade 1 and as above-mentioned.

[0022]

[Example 2] The whole system of the manufacture raw material container of the pure Ir thin film by the CVD method using ethylcyclopentadienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium (C₂H₅C₅H₄) Ir (C₈H₁₂) and a pyrolysis reactor was maintained at reduced pressure of 10Torr(s) by the rotary vacuum pump and the pressure regulating valve. Put the raw material container filled up with ethylcyclopentadienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium (C₂H₅C₅H₄) Ir(C₈H₁₂) 13g into the 100-degree C thermostat, carried out bubbling of the carrier gas Ar by 10sccm(s), this gas was made to carry out evaporation company of the ethylcyclopentadienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium, and it introduced into the pyrolysis reactor. Hydrogen gas 100sccm was also introduced into the pyrolysis reactor at coincidence. In the pyrolysis reactor, the quartz substrate heated by 400 degrees C is set, ethylcyclopentadienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium decomposed on this substrate, and the pure Ir thin film was formed in the thickness of 50nm in 25 minutes. It identified that it was Metal Ir by XRD. Although the film was dissolved and the metal impurity was analyzed by ICP AEM, metal impurities other than Ir were not detected.

[0023]

[Example 3] The whole system of the manufacture raw material container of the pure Ir thin film by the CVD method using ethylcyclopentadienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium (C₂H₅C₅H₄) Ir (C₈H₁₂) and a pyrolysis reactor was maintained at reduced pressure of 10Torr(s) by the rotary vacuum pump and the pressure regulating valve. Put the raw material container filled up with ethylcyclopentadienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium (C₂H₅C₅H₄) Ir(C₈H₁₂) 13g into the 100-degree C thermostat, carried out bubbling of the carrier gas Ar by 10sccm(s), this gas was made to carry out evaporation company of the ethylcyclopentadienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium, and it introduced into the pyrolysis reactor. Oxygen gas 20sccm was also introduced into the pyrolysis reactor at coincidence. In the pyrolysis reactor, the quartz substrate heated by 300 degrees C is set, ethylcyclopentadienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium decomposed on this substrate, and the pure Ir thin film was formed in the thickness of 60nm in 30 minutes. From XRD, it identified that it was Metal Ir. Although the film was dissolved and the metal impurity was analyzed by TCP spectrographic analysis, metal impurities other than Ir were not detected.

[0024]

[Example 4] In the manufacture example 3 of pure IrO₂ thin film by the CVD method using ethylcyclopentadienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium (C₂H₅C₅H₄) Ir (C₈H₁₂), when the formed pure Ir thin film was made into the oxygen ambient atmosphere at

600 degrees C, it became IrO₂ thin film. Identification was performed by XRD.

[0025]

[Effect of the Invention] The ethylcyclopentadienyl (1, 5-cyclo-octadiene) iridium (C₂H₅C₅H₄) Ir (C₈H₁₂) of this invention is a liquid at a room temperature, since it has sufficient vapor pressure near 100 degree C, as a CVD raw material, can be quantitatively supplied with gas bubbling thru/or a liquid massflow controller, and can form Ir content thin film on a substrate by the pyrolysis. By this invention, pure Ir and the thin film of IrO₂ can be formed with the CVD method excellent in mass-production nature.

[Translation done.]